

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD
 AN 1997-551271 [51] WPIX Full-text
 DNN N1997-459310 DNC C1997-176032
 TI Three component coating composition for repair lacquering of car body -
 contains hydrophilised resin prepared by polymerising functional monomers
 in pre-emulsion of hydrophobic resin, with acrylate binder.
 DC A14 A28 A82 G02 P42
 IN GRANDHEE, S; LETTMANN, B; MAYER, B; NIENHAUS, E; RINK, H
 PA (BADI) BASF LACKE & FARBEN AG; (BADI) BASF COATINGS AG
 CYC 21
 PI DE--19618446 A1 19971113 (199751)* 18p C09D-175-04
 WO---9742247 A1 19971113 (199751) DE 61p C08G-018-62 <--
 RW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
 W: CA JP MX US
 EP---897405 A1 19990224 (199912) DE C08G-018-62
 R: AT BE DE ES FR GB IT NL SE
 EP---897405 B1 20000126 (200010) DE C08G-018-62
 R: AT BE DE ES FR GB IT NL SE
 US---6025031 A 20000215 (200016) B05D-007-14
 DE--59701071 G 20000302 (200018) C08G-018-62
 ES---2144859 T3 20000616 (200036) C08G-018-62
 MX---9809236 A1 20000401 (200124) C08G-018-62
 JP2001504866 W 20010410 (200128) 45p C09D-133-06
 ADT DE--19618446 A1 1996DE-1018446 19960508; WO---9742247 A1 1997WO-EP02024
 19970422; EP---897405 A1 1997EP-0921690 19970422, 1997WO-EP02024
 19970422; EP---897405 B1 1997EP-0921690 19970422, 1997WO-EP02024
 19970422; US---6025031 A 1997WO-EP02024 19970422, 1998US-0180083 19981211;
 DE--59701071 G 1997DE-0501071 19970422, 1997EP-0921690 19970422,
 1997WO-EP02024 19970422; ES---2144859 T3 1997EP-0921690 19970422;
 MX---9809236 A1 1998MX-0009236 19981105; JP2001504866 W 1997JP-0539470
 19970422, 1997WO-EP02024 19970422
 FDT EP---897405 A1 Based on WO---9742247; EP---897405 B1 Based on
 WO---9742247; US---6025031 A Based on WO---9742247; DE--59701071 G Based
 on EP---897405, Based on WO---9742247; ES---2144859 T3 Based on
 EP---897405; JP2001504866 W Based on WO---9742247
 PRAI 1996DE-1018446 19960508
 IC ICM B05D-007-14; C08G-018-62; C09D-133-06; C09D-175-04
 ICS B05D-007-16; C08G-018-40; C08G-059-62; C09D-133-04; C09D-151-08;
 C09D-167-00
 AB DE 19618446 A UPAB: 19971222 Coating compositions containing not less than 3
 components are claimed. Component (I) contains binder (A) comprising (A1) acrylate
 polymer(s), (A2) polyester resin(s), (A3) polyurethane resin(s) and/or (A4) other
 binder(s). (A1), (A2) and (A3) contain hydroxyl (OH) groups and acid groups that
 can be converted into the acid anions and are dissolved or dispersed in optionally
 water-dilutable organic solvent(s). Component (II) contains crosslinking agent (F)
 comprising di- and/or polyisocyanate (F1), dissolved or dispersed in organic
 solvent(s) and/or other cross-linking agent(s) of epoxide(s) (F2) with not less than
 2 epoxide group/molecule and/or aminoplastics resin(s) (F3). Component (III)
 contains an aqueous dispersion of a hydrophilised polymeric resin and optionally
 (A1), (A2), (A3) and/or (A4) in aqueous dispersion. The aqueous hydrophilised
 polymeric resin dispersion is prepared by converting: (i) an aqueous dispersion in
 deionised water into a pre-emulsion containing microparticles of a hydrophobic
 polymeric resin and specified monomers by subjecting the dispersion to high shear;
 and (ii) polymerising the polymerisable constituents of the pre-emulsion. The
 monomers are: (aa1) (meth)acrylic ester(s) free from carboxyl groups, (aa2)
 ethylenically unsaturated monomer(s) containing OH group(s) and free from carboxyl
 groups, and/or (aa3) ethylenically unsaturated monomer(s) from carboxyl groups, and
 (aa4) ethylenically unsaturated monomer(s) containing carboxyl group(s). USE - Used
 for lacquering car bodies and/or plastics components and for car repair lacquers
 (all claimed). The compositions are suitable for body colour or filler and in base
 coat/clear coat systems. ADVANTAGE - 3-Component compositions give better properties
 and better lacquer films than known aqueous 2-component polyurethane coating
 systems. They avoid surface defects and structures and optical defects, such as grey
 streaks. Addition of HP provides additional advantages, especially higher gloss,
 good filling, reduced tendency to form bubbles, better spraying and flow and good
 resistance to weathering. Dwg.0/0
 FS CPI GMPI
 FA AB

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/62	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/42247 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. November 1997 (13.11.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02024 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. April 1997 (22.04.97) (30) Prioritätsdaten: 196 18 446.0 8. Mai 1996 (08.05.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D- 48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LETTMANN, Bernhard [DE/DE]; Heineweg 2, D-48317 Drensteinfurt (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfenerweg 44, D-48153 Münster (DE). MAYER, Bernd [DE/DE]; Hölderlinweg 55, D- 48165 Münster (DE). NIENHAUS, Egbert [DE/DE]; Geist- strasse 16, D-59387 Ascheberg (DE). GRANDHEE, Sunitha [US/US]; 22109 Greentree, Novi, MI 48375 (US).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: COATING AGENT CONSISTING OF AT LEAST 3 COMPONENTS		
(54) Bezeichnung: AUS MINDESTENS 3 KOMPONENTEN BESTEHENDES BESCHICHTUNGSMITTEL		
(57) Abstract		
<p>The object of the present invention is a coating agent consisting of at least three components (I, II and III). The component (I) contains as a binder (A) at least one acrylate copolymer (A1) dissolved or dispersed in an organic, possibly water-dilutable solvent, and/or a polyester resin (A2) dissolved or dispersed in an organic, possibly water-dilutable solvent, and/or a polyurethane resin (A3) dissolved or dispersed in an organic, possibly water-dilutable solvent, and/or a further binder (A4). The component (II) contains at least one unblocked polyisocyanate as a cross-linking agent. The component (III) as an essential component of the invention contains an aqueous dispersion produced in a single or multistage process of a hydrophilised polymer resin HP based on a hydrophobic polymer resin HP' and possibly the components (A1) and/or (A2) and/or (A3) and/or (A4) in aqueous dispersion. The description also relates to the use of the coating agents of the invention for painting automobile coachwork and plastic components and for repairing automobile paintwork.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein aus mindestens drei Komponenten (I, II und III) bestehendes Beschichtungsmittel, wobei die Komponente (I) als Bindemittel (A) mindestens ein in organischem, gegebenenfalls wasserverdünnbarem Lösemittel gelöstes oder dispergiertes Acrylatcopolymerisat (A1) und/oder ein in organischem, gegebenenfalls wasserverdünnbarem Lösemittel gelöstes oder dispergiertes Polyesterharz (A2) und/oder ein in organischem, gegebenenfalls wasserverdünnbarem Lösemittel gelöstes oder dispergiertes Polyurethanharz (A3) und/oder gegebenenfalls ein weiteres Bindemittel (A4) enthält, die Komponente (II) mindestens ein nichtblockiertes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel enthält und die Komponente (III) als erfindungswesentlichen Bestandteil eine in einem ein- oder mehrstufigen Verfahren hergestellte wäßrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP auf Basis eines hydrophoben Polymerharzes HP' sowie gegebenenfalls die Komponenten (A1) und/oder (A2) und/oder (A3) und/oder (A4) in wäßriger Dispersion enthält. Weiterhin wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel für die Lackierung von Automobilkarosserien und Kunststoffteilen sowie für die Autoreparaturlackierung beschrieben.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NI	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Aus mindestens 3 Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel**5 Gebiet der Erfindung**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein aus mindestens drei Komponenten (I), (II) und (III) bestehendes Beschichtungsmittel auf der Basis eines in einem oder mehreren
10 organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelösten oder dispergierten, hydroxyl- und säuregruppenhaltigen Polymers, eines oder mehrerer isocyanatgruppenhaltigen Vernetzungsmittel und einer oder mehrerer Dispersionen von
15 erfindungswesentlichen Bestandteil mindestens eine nach einem spezifischen Verfahren hergestellte wäßrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren
20 zur Herstellung dieser Beschichtungsmittel sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel in der Reparaturlackierung sowie für die Beschichtung von Kunststoffen sowie als Decklack oder Füller.

25

Stand der Technik

Die Lackindustrie ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen bestrebt, einen möglichst großen Teil der in Lacken
30 eingesetzten organischen Lösemittel durch Wasser zu ersetzen. Insbesondere bei der Automobillackierung besteht ein großer Bedarf an wäßrigen Lacken. Dies gilt sowohl für den Bereich der Automobilserienlackierung als auch für den Bereich der Autoreparaturlackierung.

35

Aus der EP-B-0 358 979 sind wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel bekannt, die ein in Wasser dispergiertes, hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz sowie eine Polyisocyanatkomponente enthalten. Diese in der EP-B-0 358 979 beschriebenen Lacke zeigen allerdings hinsichtlich Glanz, Ausspannung (geringe Narbe der Beschichtung), Kocher-
neigung und dadurch bedingter Spritzsicherheit sowie hinsichtlich der Witterungsbeständigkeit, insbesondere hinsichtlich der Beständigkeit im Schwitzwasserkonstantklima (40 Grad C, 240 Stunden), Verarbeitbarkeit (Viskositätsabfall und zu kurze Topfzeit) und Härte große Nachteile.

Die Aufgabe, ein wäßriges Beschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen, das gegenüber den aus der EP-B-0 358 979 bekannten wäßrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmitteln verbesserte Eigenschaften aufweist und/oder verbesserte Lackfilme liefert, wird durch die noch nicht veröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 44 21 823.0 weitgehend gelöst.
Dennoch treten mitunter bei der Anwendung der 3-Komponenten-Systeme gemäß der noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 44 21 823.0 als Autoreparaturlacke an den ausgehärteten Beschichtungen immer noch Probleme durch Kochern, Grauschleier und/oder strukturierte Oberflächen, bedingt durch schlechten Verlauf der Beschichtungsmittel, auf.

Die daraus resultierende Aufgabe, Beschichtungssysteme für die Autoreparaturlackierung zur Verfügung zu stellen, die unter den Bedingungen der Autoreparaturlackierung zu Beschichtungen führen, die keine Oberflächenprobleme, wie Kocher oder Strukturen, sowie keine Beeinträchtigung der optischen Güte, wie Grauschleier, aufweisen, wird durch die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626 beschriebenen 3-komponentigen Beschichtungsmittel gelöst.

Diese sind dadurch gekennzeichnet sind, daß

1.) die Komponente (I) als Bindemittel (A)

- 5 (A1) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltendes
- 10 Acrylatcopolymerisat (A1) und/oder
- (A2) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und
- 15 Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltendes Polyesterharz (A2) und/oder
- (A3) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und
- 20 Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltendes Polyurethanharz (A3) und/oder
- 25 (A4) gegebenenfalls mindestens ein weiteres Bindemittel enthält,

wobei die Bindemittel (A1) und/oder (A2) und/oder (A3) und/oder (A4) so ausgewählt werden, daß eine 50 %ige

30 Lösung des Bindemittels (A) in Ethoxyethylpropionat bei 23°C eine Viskosität von $\leq 6,0$ dPa.s aufweist,

2.) die Komponente (II) als Vernetzungsmittel (F) mindestens ein, gegebenenfalls in einem oder mehreren organischen Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Di-

35

5 und/oder Polyisocyanat (F1) und/oder gegebenenfalls
mindestens ein weiteres Vernetzungsmittel, bestehend
aus mindestens einer Epoxidverbindung (F2) mit minde-
stens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und/oder gegebe-
nenfalls mindestens einem Aminoplastharz (F3), enthält
und

10 3.) die Komponente (III) die Komponenten (A1) und/oder (A2)
und/oder (A3) und/oder (A4) in wäßriger Dispersion ent-
hält.

15 Die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentan-
meldung P 195 42 626.6 beschriebenen Beschichtungsmittel
lösen die eingangs angesprochenen Aufgaben hervorragend.

20 Es besteht jedoch weiterhin das Bedürfnis nach wäßrigen
Beschichtungsmitteln mit einer verbesserten Wasserbeständig-
keit, besonders gegen Schwitzwasser, sowie insbesondere mit
einem verbesserten, d.h. beschleunigten Trocknungsverhalten.

Aufgabe und Lösung

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand also darin,
insbesondere das Trocknungsverhalten der wäßrigen
Beschichtungsmittel weiter zu verbessern, bei gleichzeitigem
Erhalt der aus noch nicht veröffentlichten P 195 42 626.6
bekannten hervorragenden Eigenschaften, wie insbesondere
verbesserter Glanz, gute Fülle, geringere Kocherneigung,
30 bessere Spritzsicherheit und verbesserten Verlauf, sowie
gute Witterungsbeständigkeit.

35 Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch Beschichtungs-
mittel gemäß der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung
P 195 42 626.6 gelöst, wenn die Komponente (III) der in P
195 42 626.6 beschriebenen Beschichtungsmittel als erfin-

dungswesentlichen Bestandteil mindestens eine wäßrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP enthält, das nach einem ein- oder mehrstufigen Verfahren hergestellt worden ist, indem

- 5 in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

- 10 (aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine
- 15 Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
- (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus
- 20 solchen Monomeren, sowie
- (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus
- 25 solchen Monomeren

- durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend die
- 30 polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE polymerisiert werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das hydrophilierte Polymerharz hergestellt, indem

35

I. in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus dem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

- 5 (aa1) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit (aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- 10 (aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie
- 15 (aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copolymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

20 durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend mit der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE begonnen wird und anschließend

25

II. während und/oder nach Abschluß, jedoch nicht gleichzeitig mit Beginn, der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE ein Monomerengemisch, enthaltend

30

- (aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- 35

- (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
- 5 (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie
- 10 (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren
- 15 im Zulauf zugegeben wird und anschließend polymerisiert wird.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das hydrophobe Polymerisat HP' polymerisierbare

20 Doppelbindungen, deren Zahl im statistischen Mittel vorzugsweise 0,05 bis 1,1, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,9 und ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 pro Polymermolekül beträgt.

Desweiteren bevorzugt sind als hydrophobe Polymerharze HP'

25 Polyurethanharze.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das eingesetzte Polyurethanharz aufgebaut aus:

- 30 (b1) einem gegebenenfalls polymerisierbare Doppelbindungen aufweisenden Polyester- oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000 Dalton oder einem Gemisch aus solchen Polyether- und Polyesterpolyolen,
- 35 (b2) einem Di- und/oder Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Di- und/oder Polyisocyanaten,

- 5 (b3) gegebenenfalls einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,
- (b4) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,
- 10 (b5) gegebenenfalls einer Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Polyoxyalkylengruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und
- 15 (b6) gegebenenfalls mindestens eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppe enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600 Dalton oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

20 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zeichnen sich im Vergleich zu den Beschichtungsmitteln der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 durch ein verbessertes Trocknungsverhalten bei gleichermaßen gutem Glanz, guter Fülle, geringer Kocherneigung, durch eine verbesserte Spritzsicherheit aus.

25

Durchführung der Erfindung

Die Komponenten (I) und (II) des erfindungsgemäßen Beschichtungs-
5 mittlungsmittels gemäß der noch nicht veröffentlichten Patentan-
meldung P 195 42 626.6

Die Komponente (I)

Die Komponente (I) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmit-
10 tels enthält als Bindemittel (A)

(A1) mindestens ein in einem oder mehreren organischen,
gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes
oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen,
15 die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar
sind, enthaltendes Acrylatcopolymerisat (A1), bevorzugt
mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n zwischen
1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 40 bis 200
mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g,
20 und/oder

(A2) mindestens ein in einem oder mehreren organischen,
gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes
oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen,
25 die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar
sind, enthaltendes Polyesterharz (A2), bevorzugt mit
einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n zwischen
1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 30 bis 250
mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g,
30 und/oder

(A3) mindestens ein in einem oder mehreren organischen,
gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes
oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen,
35 die in die entsprechenden Säureanionengruppen überführ-
bar sind, enthaltendes Polyurethanharz (A3), bevorzugt

mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g, und/oder

5

(A4) gegebenenfalls ein weiteres Bindemittel.

Als Hydroxylgruppen und Säuregruppen enthaltendes Acrylatcopolymerisat (A1) sind alle Acrylatcopolymerisate, bevorzugt
10 mit den angegebenen OH-Zahlen, Säurezahlen und Molekulargewichten, geeignet. Bevorzugt werden Acrylatcopolymerisate eingesetzt, die als 50 %ige Lösung in Ethoxyethylpropionat bei 23 Grad C eine Viskosität $\leq 6,0$ dPa.s aufweisen.

15 Bevorzugt werden als Komponente (A1) die in P 195 42 626.6 beschriebenen Acrylatcopolymerisate eingesetzt, die erhältlich sind durch Polymerisation in einem organischen Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators von

20

a1) einem von (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) verschiedenen, mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen
25 Monomeren,

a2) einem mit (a1), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, von (a5) verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro
30 Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

a3) einem mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül
35 tragenden, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copoly-

merisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und

- 5 a4) gegebenenfalls einem oder mehreren Vinylestern von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül und/oder
- 10 a5) gegebenenfalls mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes einer äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester
- 15 einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird, sowie
- 20 a6) gegebenenfalls einem mit (a1), (a2), (a3), (a4), und (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a4) und (a5) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

25 wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A1) die gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und das gewünschte Molekulargewicht aufweist.

30 Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze und zur Auswahl der Monomerkomponenten (a1) bis (a6) wird auf die noch nicht veröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 195 42 626.6 verwiesen.

35 Besonders bevorzugt eingesetzte Acrylatharze werden erhalten durch Polymerisation von

- (a1) 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, der Komponente (a1),
- 5 (a2) 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, der Komponente (a2),
- (a3) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, der Komponente (a3),
- 10 (a4) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, der Komponente (a4),
- (a5) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, der Komponente (a5) und
- 15 (a6) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, der Komponente (a6),
- wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) bis
- 20 (a6) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Bevorzugt wird das Polyacrylatharz (A1) gemäß einem in der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 beschriebenen Zweistufenverfahren hergestellt, da so die

25 resultierenden wäßrigen Beschichtungsmittel eine bessere Verarbeitbarkeit aufweisen.

Gemäß der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 werden bevorzugt als Komponente (A2)

30 Polyester eingesetzt, die erhältlich sind durch Umsetzung von

- p1) Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren,
- 35 p2) Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

- p3) gegebenenfalls weiteren modifizierenden Komponenten und
- p4) gegebenenfalls einer mit dem Reaktionsprodukt aus (p1),
5 (p2) und gegebenenfalls (p3) reaktionsfähigen Komponente.

Bezüglich der Komponenten (p1) bis (p4) und der Herstellung der Polyester (A2) sei auf die Patentanmeldung P 195 42
10 626.6 verwiesen.

Besonders bevorzugt werden als Komponente (A2) Polyester eingesetzt, die nach einem in P 195 42 626.6 beschriebenen zweistufigen Verfahren hergestellt worden sind.

- 15 Es ist gemäß der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 gegebenenfalls möglich, daß das Polyacrylatharz (A1) zumindest teilweise in Gegenwart des Polyesters (A2) hergestellt wird. Vorteilhafterweise werden in diesem Fall mindestens 20 Gew.-% und besonders
20 vorteilhafterweise 40 bis 80 Gew.-% der Komponente (A1) in Gegenwart der Komponente (A2) hergestellt.

Als geeignete Polyurethanharze (A3) werden gemäß der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 beispielsweise in den folgenden Schriften beschriebene Polyurethanharze in Komponente (I) eingesetzt: EP-A-355 433,
25 DE-A-35 45 618, DE-A-38 13 866. DE-A-32 10 051, DE-A-26 24 442, DE-A-37 39 332, US-A-4,719,132, EP-A-89 497, US-A-4,558,090, US-A-4,489,135, DE-A-36 28 124, EP-A-
30 158 099, DE-A-29 26 584, EP-A-195 931, DE-A-33 21 180 und DE-A-40 05 961.

In der Komponente (I) werden vorzugsweise Polyurethanharze eingesetzt, die durch Umsetzung von isocyanatgruppenhaltigen
35 Präpolymeren mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Ver-

bindungen herstellbar sind, wie detailliert in P 195 42 626.6 beschrieben.

Als Komponente (A4) geeignet sind gemäß der noch nicht
5 veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 alle mit den
übrigen Bestandteilen der Komponente (I) verträglichen,
wasserverdünnbaren Bindemittel, beispielsweise acrylierte
Polyurethanharze und/oder Polyesteracrylate.

10 Bevorzugt enthält die Komponente (I) als Bindemittel (A)

(A1) mindestens 20 Gew.-% mindestens eines Acrylatcopolymerisats (A1),

15 (A2) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyesters (A2),

(A3) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polyurethanharzes (A3)
und

20 (A4) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines weiteren Bindemittels
(A4),

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A1) bis
(A4) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

25

Die Komponente (I) kann als Bestandteil (B) alle lacküblichen Pigmente in Anteilen von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Komponente I, enthalten. Dabei können sowohl die in wäßrigen Beschichtungsmitteln üblichen Pigmente, die mit Wasser nicht
30 reagieren bzw. sich in Wasser nicht lösen, als auch die
üblicherweise in konventionellen Beschichtungsmitteln eingesetzten Pigmente eingesetzt werden. Die Pigmente können aus
anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen und
können effekt- und/oder farbgebend sein. Das erfindungsge-
35 mäßige Beschichtungsmittel gewährleistet daher aufgrund dieser
Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite

der Beschichtungsmittel und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen.

Als Effektpigmente können Metallplättchenpigmente, wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183
5 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und
10 Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün.

Als Bestandteil (C) enthält die Komponente (I) mindestens
15 ein organisches, gegebenenfalls wasserverdünnbares Lösemittel. Solche Lösemittel können auch an der Reaktion mit der vernetzenden Komponente (II) teilnehmen und somit als Reaktivverdünner wirken und sind in der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 im Detail beschrieben.
20

Als Bestandteil (D) enthält die Komponente (I) gegebenenfalls mindestens ein Neutralisationsmittel. Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel sind in P 195 42 626.6
25 beschrieben. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wäßriger Phase erfolgen. Das Neutralisationsmittel kann dabei der Komponente (I) und/oder (II) und/oder (III) zugesetzt werden. Bevorzugt wird das Neutralisationsmittel aber der Komponente (III) zugesetzt.

30 Als Bestandteil (E) kann die Komponente (I) mindestens ein rheologiesteuerndes Additiv enthalten. Beispiele für rheologiesteuernde Additive sind in der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 genannt.

35

Die Komponente (I) kann außerdem mindestens noch ein weiteres übliches Lackadditiv enthalten. Beispiele für derartige Additive sind Entschäumer, Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, und Verlaufshilfsmittel.

5

Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Komponenten (I) eingesetzt, die aus

- 10 (A) 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 80 Gew.-%, des Bindemittels (A),
- (B) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Pigments und/oder Füllstoffs,
- 15 (C) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemittels und
- (D) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Neutralisationsmittels
- 20 (E) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes
- 25 bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (E) jeweils 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (I), beträgt.

30 Die Komponente (II)

Es ist bevorzugt, daß die Lackkomponente (II) als Vernetzungsmittel mindestens ein gegebenenfalls in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, vorzugsweise nicht-

35 blockiertes Di- und/oder Polyisocyanat (F1) und/oder gegebene-

nenfalls mindestens ein weiteres Vernetzungsmittel, ausgewählt aus mindestens einer Epoxidverbindung (F2) mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und/oder mindestens einem Aminoplastharz (F3), enthält.

5

Bei der Polyisocyanatkomponente (F1) handelt es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit
10 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 2000 mPas (bei 23 Grad C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die
15 Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Butylacetat und ähnliches.

20

Beispiele für geeignete Isocyanate sind in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 beschrieben. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, wie in P 195 42 626.6 angeführt,
25 eingesetzt. Die Polyisocyanatkomponente (F1) kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten Polyisocyanate bestehen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht die Polyisocyanatkomponente (F1) aus einem Gemisch aus blockierten Di- und/oder Polyisocyanaten
30 und den schon genannten nichtblockierten Di- und/oder Polyisocyanaten, wie detailliert in P 195 42 626.6 beschrieben. Die Polyisocyanatkomponente (F1) wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln vorteilhafterweise in einer Menge von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge
35 von 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vernetzungsmittels (F), eingesetzt.

Beispiele für geeignete Polyepoxide (F2) sind alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder
5 Bisphenol-F.

Als Komponente (F2) geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote ® der Firma Shell, Denacol ® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411

10 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

Die Polyepoxidkomponente (F2) wird in den erfindungsgemäßen
15 Beschichtungsmitteln vorteilhafterweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vernetzungsmittels (F), eingesetzt.

20 Beispiele für geeignete Aminoplastharze (F3) sind iminofunktionelle Melaminharze, wie die im Handel unter dem Namen Cymel ® 325 der Firma Cyanamid und Luwipal ® LR 8839 der Firma BASF AG erhältlichen Produkte.

Das Aminoplastharz (F3) wird in den erfindungsgemäßen Be-
25 schichtungsmitteln vorteilhafterweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vernetzungsmittels (F), eingesetzt.

30 Die Bestandteile (G) und (H) der Lackkomponente (II) entsprechen den Bestandteilen (C) und (E) der Lackkomponente (I).

Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen
35 Beschichtungsmittel Komponenten (II) eingesetzt, die aus

(F) 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, mindestens eines Vernetzungsmittels (F),

5 (G) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemittels und

(H) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes,

10 bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (F) bis (H) jeweils 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (II), beträgt.

15 **Die Komponente (III)**

Die Komponente (III) der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthält als erfindungswesentliches Bestandteil mindestens eine wäßrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP, das nach einem ein- oder mehrstufigen Verfahren hergestellt wird.

20 Das einstufige Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP ist dadurch gekennzeichnet, daß
in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

30 (aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

35

(aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,

5

(aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie

10

(aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren,

15

durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend die polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE polymerisiert werden.

20

Das mehrstufige Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP ist dadurch gekennzeichnet, daß

25

I. in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus dem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

30

(aa1) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit (aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

35

- (aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie
- 5
- (aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copolymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem
- 10 Gemisch aus solchen Monomeren,
- durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und
- 15 anschließend mit der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE begonnen wird und anschließend
- II. während und/oder nach Abschluß, jedoch nicht gleichzeitig mit Beginn, der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE ein Monomengemisch, enthaltend
- 20
- (aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- 25
- (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
- 30
- 35

(aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder
5 einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie

(aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer
10 oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

im Zulauf zugegeben wird und anschließend polymerisiert wird.

15 Das für die Herstellung der Präemulsion eingesetzte hydrophobe Polymerharz HP' ist vorzugsweise ein Polyadditionsharz und/oder ein Polykondensationsharz.

Als Polyadditionsharze HP' bevorzugt sind Polyurethane, als Polykondensationsharze HP' bevorzugt sind Polyester.

20 Besonders bevorzugt werden Polyadditions- und/oder Polykondensationsharze HP' eingesetzt, die im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1, bevorzugt 0,2 bis 0,9 und besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 polymerisierbare Doppelbindungen enthalten.

Ganz besonders bevorzugt werden als Polymerharze HP' Polyurethanharze gemäß DE-A-40 10 176 eingesetzt, die vorzugsweise aus den folgenden Komponenten hergestellt werden:
25

(b1) einem gegebenenfalls polymerisierbare Doppelbindungen aufweisenden Polyester- oder Polyetherpolyol mit
30 einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400 bis 5000 Dalton oder einem Gemisch aus solchen Polyether- und Polyesterpolyolen,

(b2) einem Di- und/oder Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Di- und/oder Polyisocyanaten,
35

- 5 (b3) gegebenenfalls einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,
- 10 (b4) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,
- 15 (b5) gegebenenfalls einer Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Polyoxyalkylengruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und
- 20 (b6) gegebenenfalls mindestens eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppe enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600 Dalton oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

Das Polyurethanharz HP' gemäß DE-A-40 10 176 soll dabei ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 200 bis 30.000, bevorzugt von 1000 bis 5000 Dalton aufweisen. Das Molekulargewicht des Polyurethanharzes HP' kann, wie dem Fachmann bekannt, insbesondere durch das Mengenverhältnis und die Funktionalität der eingesetzten Komponenten (b1) bis (b6) gesteuert werden.

30 Das Polyurethanharz HP' kann sowohl in Substanz als auch in organischen Lösemitteln hergestellt werden.

Das Polyurethanharz HP' kann durch gleichzeitige Umsetzung aller Ausgangsverbindungen hergestellt werden. In manchen Fällen ist es jedoch zweckmäßig, das Polyurethanharz HP' stufenweise herzustellen. So ist es beispielsweise möglich, 35 aus den Komponenten (b1) und (b2) ein isocyanatgruppenhalti-

ges Präpolymerisat herzustellen, das dann mit der Komponente (b4) weiter umgesetzt wird.

Weiter ist es möglich aus den Komponenten (b1), (b2), (b4) und gegebenenfalls (b3) und (b5) ein isocyanatgruppenhalti-
5 ges Präpolymerisat herzustellen, das dann mit der Komponente (b6) zu einem höhermolekularen Polyurethanharz HP' umgesetzt wird.

In den Fällen, in denen als Komponente (b4) eine Verbindung eingesetzt wird, die nur eine gegenüber Isocyanatgruppen
10 reaktive Gruppe enthält, kann in einer ersten Stufe aus (b2) und (b4) ein isocyanatgruppenhaltigen Vorprodukt hergestellt werden, das anschließend mit den weiteren Komponenten weiter umgesetzt werden kann.

Die Umsetzung der Komponenten (b1) bis (b6) kann zweckmäßi-
15 gerweise in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat, tertiären Amine oder anderen, durchgeführt werden.

Die einzusetzenden Mengen an Komponenten (b1), (b2), (b3), (b4), (b5) und (b6) ergeben sich aus dem anzustrebenden
20 Molekulargewicht und der anzustrebenden Säurezahl. Die polymerisierbaren Doppelbindungen können durch Verwendung von polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Komponenten (b1) und/oder Komponenten (b4) in das Polyurethanharz HP' eingeführt werden. Es ist bevorzugt die polymerisierbaren
25 Doppelbindungen über die Komponente (b4) einzuführen.

Die detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten (b1) bis (b6) sowie ihrer bevorzugten Varianten kann der DE-A-40
10 176 entnommen werden.

30

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung besteht die Komponente (b1) aus bis zu 100 Gew.-% al-
pha,omega-Polymethacrylatdiolen, wie sie beispielsweise in
EP-A-0 622 378 beschrieben sind, und/oder enthält die Kompo-
35 nente (b4) eine Allylethergruppe, Acrylat- und/oder Meth-
acrylatgruppe als polymerisierbare Doppelbindung.

- Nach dem einstufigen erfindungsgemäßen Verfahren wird in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus Emulgatoren, einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen
- (aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
- (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie
- (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren
- durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt und anschließend die polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE unter Verwendung radikalbildender Polymerisationsinitiatoren polymerisiert.
- Bevorzugt werden die monomeren Bestandteile in Mengen von:

- 30 bis 98 Gew.-% (aa1),
- 1 bis 30 Gew.-% (aa2),
- 0 bis 20 Gew.-% (aa3) sowie
- 1 bis 20 Gew.-% (aa4)

5

eingesetzt, wobei die Summe der Komponenten (aa1) bis (aa4) 100 Gew.-% ausmacht.

10 Als monomere Bestandteile (aa1) können beispielsweise eingesetzt werden: Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat oder bevorzugt Cyclohexyl(meth)acrylat oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, Iso-

15 bornyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Phenylalkyl(meth)acrylate, Naphthyl(meth)acrylat, Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Esterrest, wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Ethylhexyl- Decyl- Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat oder Gemische aus diesen Monomeren.

20 Als monomere Bestandteile (aa2) können beispielweise eingesetzt werden: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ungesättigten Carbonsäure, wobei sich diese Ester von einem Alkylenglykol, das mit der Säure verestert ist, ableiten können oder durch eine

25 Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden können. Weiterhin können die monomeren Bestandteile (aa2) Einheiten von Polyalkylenoxid, z.B. Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid, Polylacton oder Polylactam mit endständigen Hydroxylgruppen tragen.

30 Als Komponente (aa2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 4 Kohlenstoffatome enthält, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-

35 Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat und

- 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen alpha,beta-ungesättigten Säuren, wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül können auch eingesetzt werden.
- 5 Weiterhin können als Monomerbestandteile (aa2) beispielsweise Addukte aus (Meth)acrylsäure und Versatricsäureglycidylester eingesetzt werden.
- Als gegebenenfalls anwesende Monomerbestandteile (aa3) können beispielsweise eingesetzt werden: vinylaromatische
- 10 Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Methylstyrol oder Vinyltoluol, Acryl- und Methacrylamid sowie Acryl- und Methacrylnitril oder Gemische aus diesen Stoffen.
- Als Komponente (aa4) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt, wobei auch andere ethylenisch
- 15 ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden können. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt.
- 20 In der wäßrigen Phase sind weiterhin Emulgatoren, wie sie beispielsweise bei der konventionellen Emulsionspolymerisation eingesetzt werden, z.B. Aminsalze oder Metallsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, Natriumdialkylsulfosuccinat, ethoxylierte Alkylphenole oder andere dem Fachmann bekannte
- 25 Emulgierhilfsmittel, in Mengen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Präemulsion PE, anwesend.
- Weiterhin können geringe Mengen inerter organischer Lösemittel gemeinsam mit dem Polymerharz HP', die zur Erniedrigung
- 30 der Viskosität des Polymerharzes HP' dienen, eingesetzt werden, die nach dem Mischen in der wäßrigen Phase anwesend sind.
- Zur Erzeugung der hohen Scherbelastung bei der Herstellung
- 35 der Präemulsion PE, die zur Dispergierung des Polymerharzes HP' und der monomeren Komponenten (aa1) bis (aa4) in Mikro-

partikel führt, werden Vorrichtungen, wie sie beispielsweise in EP-B-0 401 565 oder in DE-A-195 10 651 beschrieben sind, angewendet. Z.B. kann der in EP-B-0 401 565 beschriebene Microfluidizer ® der Firma Microfluidics Corp., Newton, Massachusetts, U.S.A. verwendet werden.

Als Polymerisationsinitiatoren können sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Radikalbildner eingesetzt werden. Bevorzugt werden wasserlösliche Radikalbildner, wie beispielsweise Peroxiverbindungen, wie Ammoniumperoxidisulfat, Natriumperoxidisulfat oder Wasserstoffperoxid, sowie Redoxsysteme, wie beispielsweise Ammoniumperoxidisulfat mit Natriummetabisulfit, eingesetzt.

Das mehrstufige erfindungsgemäße Verfahren wird folgendermaßen durchgeführt:

in der I. Stufe wird die Präemulsion PE aus einer wäßrigen Phase, dem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

20

(aa1) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit (aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien

25

(Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

30

(aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie

35

(aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copolymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren

durch Mischen unter hoher Scherbelastung hergestellt.

Bevorzugt werden die monomeren Bestandteile in Mengen von

5

- 60 bis 99 Gew.-% (aa1),
- 1 bis 20 Gew.-% (aa2) und
- 0 bis 20 Gew.-% (aa3)

- 10 eingesetzt, wobei die Summe der monomeren Bestandteile (aa1) bis (aa3) 100 Gew.-% ausmacht.

- 15 In der I. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nach der Herstellung der oben beschriebenen Präemulsion PE, die polymerisierbaren Bestandteile (aa1), (aa2) und gegebenenfalls (aa3) der Präemulsion PE unter Verwendung der schon genannten radikalbildenden Polymerisationsinitiatoren polymerisiert.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird bei der Durchführung der I. Stufe im Reaktionsgefäß entionisiertes Wasser vorlegt und auf eine Temperatur zwischen vorzugsweise 40 und 95 Grad C aufgeheizt, wobei sich die Temperatur an der Zerfallsrate des Polymerisationsinitiators orientiert.
- 25 Danach wird eine wäßrige Phase, enthaltend den Polymerisationsinitiator, sowie die wäßrige Präemulsion PE in separaten Zuläufen vorzugsweise gleichzeitig zudosiert. Der Dosiervorgang dauert zwischen 0,5 und 8 Stunden, bevorzugt zwischen 1 und 4 Stunden.

30

- Während und/oder nach Abschluß der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE, nicht jedoch gleichzeitig mit Beginn des bei der Durchführung der I. Stufe beschriebenen Zulaufs der Präemulsion PE in das Reaktionsgefäß wird in der II. Stufe des erfindungsgemäßen
- 35 Verfahrens ein Monomergemisch, gegebenenfalls enthaltend

mindestens einen bei der Herstellung der Präemulsion PE beschriebenen bekannten Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation, und die monomeren Bestandteile

- 5 (aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- 10 (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei
- 15 ist,
- (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder
- 20 einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie
- (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer
- 25 oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

im Zulauf zugegeben.

- 30 Die schon bei der Herstellung der Präemulsion PE im einstufigen Verfahren beschriebenen Monomeren (aa1) bis (aa3) sind vorzugsweise mit den in der I. Stufe eingesetzten Monomeren weitestgehend identisch.
- Bevorzugt werden die monomeren Bestandteile in der II. Stufe
- 35 in Mengen von:

30 bis 98 Gew.-% (aa1),
1 bis 30 Gew.-% (aa2),
0 bis 20 Gew.-% (aa3) und
1 bis 20 Gew.-% (aa4)

5

eingesetzt, wobei die Summe der monomeren Bestandteile (aa1) bis (aa4) 100 Gew.-% ausmacht.

Der Zulauf der in der II. Stufe eingesetzten Monomeren
10 dauert im allgemeinen zwischen 0,5 und 6 Stunden.

Nach Abschluß der Monomerzugabe wird die wäßrige Dispersion noch 0,5 bis 4 Stunden zur Nachreaktion bei 60 bis 95 Grad C gehalten.

15

Die resultierende wäßrige Dispersion der hydrophilierten Polymerharzes HP hat einen Feststoffgehalt zwischen 10 und 65 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 und 60 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Dispersion.

20

Neben der erfindungswesentlichen wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP können wäßrige Dispersionen der schon beschriebenen Komponenten (A1) und/oder (A2) und/oder (A3) und/oder (A4) in der Komponente (III) anwesend
25 sein, deren Herstellung in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 beschrieben ist.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel

- Die Komponenten (I), (II) und (III) werden zur Herstellung der Beschichtungsmittel bevorzugt in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen des hydrophilierten Polymerharzes HP sowie der Komponenten (A1), (A2), (A3) und (A4) zu den vernetzenden Gruppen des Vernetzungsmittels (F) zwischen 1 : 2 und 2 : 1 , bevorzugt zwischen 1 : 1,2 und 1 : 1,5, liegt.
- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel weisen außerdem bevorzugt einen Gesamtgehalt an üblichen Lackadditiven von 0 bis 10 Gew.-%, an organischen Lösemitteln von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%, an Wasser von 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, an Bindemittel (A) von 15 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-%, an Vernetzungsmittel (F) von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%, sowie an Pigmenten und/oder Füllstoffen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 30 Gew.-%, auf, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels.
- Die Herstellung der Komponente (I) erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden durch Mischen und gegebenenfalls Dispergieren der einzelnen Bestandteile. So erfolgt beispielsweise die Einarbeitung von farbgebenden Pigmenten üblicherweise durch Anreiben (Dispergieren) der jeweiligen Pigmente in einem oder mehreren Bindemitteln. Das Anreiben der Pigmente erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, wie beispielsweise Perlmühlen und Sandmühlen.
- Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden vorzugsweise nach folgenden Mischverfahren aus den Komponenten (I), (II), (III) und gegebenenfalls Wasser als weiterer Komponente (IV) hergestellt:
- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden zunächst die Komponenten (I) und (II) gemischt, wobei

- bevorzugt diese Komponenten (I) und (II) kein Neutralisationsmittel enthalten. Dann wird zu dieser Mischung gegebenenfalls die Komponente (IV) zugesetzt. Entweder wird dann die so erhaltene Mischung in die Neutralisationsmittel
- 5 enthaltende Komponente (III) gegeben und das erhaltene Beschichtungsmittel dispergiert, oder es wird dann in die so erhaltene Mischung die Neutralisationsmittel enthaltende Komponente (III) gegeben.
- 10 Ferner kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel beispielsweise analog zu dem gerade beschriebenen Verfahren hergestellt werden, wobei allerdings das Neutralisationsmittel nicht in der Komponente (III) enthalten ist, sondern vor der Zugabe der Komponente (III) separat zugegeben wird.
- 15 Außerdem kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel auch dadurch hergestellt werden, daß die Komponente (I) zunächst mit dem Neutralisationsmittel versetzt wird. Selbstverständlich kann anstelle dieses Mischens auch eine Komponente (I)
- 20 eingesetzt werden, die bereits das Neutralisationsmittel enthält. Die so erhaltene Komponente (I) wird dann mit der Komponente (II) und gegebenenfalls der Komponente (IV) gemischt (gleichzeitig oder aufeinanderfolgende Mischung mit (II) und gegebenenfalls (IV)), die so erhaltene Mischung
- 25 wird dann entweder zu der Komponente (III) gegeben oder mit der Komponente (III) versetzt, und das so jeweils erhaltene Beschichtungsmittel wird noch durch Dispergieren homogenisiert.
- 30 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können durch übliche Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Tauchen, auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier, aufgebracht werden.
- 35 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden üblicherweise bei Temperaturen von unter 120 Grad C, bevorzugt bei

Temperaturen von maximal 80 Grad C, gehärtet. In speziellen Anwendungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch höhere Härtemperaturen angewendet werden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden vorzugsweise zur Herstellung von Decklackierungen eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können sowohl bei der Serien- als auch bei der Reparaturlackierung von Automobilkarosserien eingesetzt werden. Sie werden vorzugsweise aber
10 im Bereich der Reparaturlackierung und der Lackierung von Kunststoffteilen eingesetzt.

- Die erfindungsgemäßen wäßrigen Beschichtungsmittel können als Füller sowie zur Herstellung einschichtiger Decklackierungen sowie als pigmentierte Basislacke oder als Klarlacke
15 in einem Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung eingesetzt werden (Base coat-/Clear coat-Verfahren).

- 20 Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozente sind dabei Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Beispiel: Herstellung und Applikation eines Klarlacks**Beispiel 1: Herstellung eines wasserverdünnbaren Acrylatharzes
A1) für die Komponente (I)**

5

In einem 4l-Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 1000 g Ethoxyethylpropionat vorgelegt und auf 130 Grad C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 89,4 g tert.-Butylperoxyethylhexanoat in 145,7 g Ethoxyethylpropionat in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 4,5 Stunden abgeschlossen ist. 5 Minuten nach Beginn der Zugabe der tert.-Butylperoxyethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe der Monormischung aus (a1), (a2) und (a6):

15

(a1): 285 g n-Butylmethacrylat
229 g Methylmethacrylat,
640 g Laurylmethacrylat
(Handelsprodukt Methacrylester 13 der Firma
Röhm GmbH, Darmstadt),

20

(a2): 270 g Hydroxyethylacrylat und

(a6): 238 g Styrol

25

begonnen, wobei die Gesamtzulaufzeit für den ersten Monomerenzulauf 4 Stunden beträgt.

30

2,5 Stunden nachdem der erste Monomerenzulauf gestartet worden ist, wird ein zweiter Monomerenzulauf gestartet, der aus einem Gemisch aus (a2), (a3) und 27 g Ethoxyethylpropionat besteht:

(a2): 112 g Hydroxyethylacrylat und

35

(a3): 54 g Acrylsäure,

wobei die Gesamtzulaufzeit für den zweiten Monomerenzulauf bei 1,5 Stunden liegt.

- 5 Die Mischung (a1), (a2), (a3) und (a6) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 4 Stunden abgeschlossen ist. Nach Abschluß der Zugabe der tert.-Butylperoxyethylhexanoatlösung wird die Reaktionsmischung noch 2 h bei 120 Grad C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird durch
10 Abdestillieren des organischen Lösemittels (während 1 Stunde bei 130 Grad C im Vakuum) auf einen Festkörpergehalt von 79,2 % eingestellt. Das so erhaltene Acrylatharz weist eine OH-Zahl von 140 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl von 31,1 mg KOH/g Festharz, ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n
15 von 3220 Dalton und ein gewichtmittleres Molekulargewicht M_w von 7505 Dalton auf. Die Viskosität einer 55%igen Lösung des Acrylatharzes in Ethoxyethylpropionat beträgt 4,4 dPa·s (23°C).

20

Beispiel 2: Herstellung der Dispersion eines Polyacrylatharzes (A1) für die Komponente (III)

- In einem 4l-Stahlkessel, ausgestattet mit zwei Monomerzuläufen, Initiatorzulauf, Rührer und Rückflußkühler, werden 470
25 Gew.-Teile n-Butanol als Lösemittelkomponente vorgelegt und auf 110 Grad C aufgeheizt.

- Dann wird eine Lösung von 36 Gew.-Teilen tert.-Butylperoxyethylhexanoat in 92,4 Gew.-Teilen n-Butanol in einer solchen
30 Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5,5 Stunden abgeschlossen ist.

Mit Beginn der Zugabe der tert-Butylperoxyethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe der Mischung aus (a1) bis (a6):

35

(a1): 240 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat,

209 Gew.-Teilen Methylmethacrylat,
120 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat
(Methacrylester 13 der Firma Röhm GmbH),

5 (a2): 270 Gew.-Teilen Hydroxyethylmethacrylat und

(a6): 180 Gew.-Teilen Styrol,

10 begonnen. Die Mischung aus (a1), (a2) und (a6) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 Stunden abgeschlossen ist.

3,5 Stunden nach Beginn des ersten Monomerenzulaufs wird ein zweiter Monomerenzulauf gestartet, der gemeinsam mit dem
15 ersten Monomerenzulauf beendet wird und aus einer Mischung der Monomerkomponenten (a2) und (a5) besteht:

(a2): 120 Gew.-Teile Hydroxyethylmethacrylat und

20 (a5): 61 Gew.-Teile Acrylsäure.

Nach Abschluß der Zugabe der tert.-Butylperoxyethylhexanoatlösung wird die Reaktionsmischung noch 2 h bei 120 Grad C gehalten.

25 Hiernach werden 12 Gew.-Teile Ethoxyethylpropionat als Lösemittelkomponente zugegeben.

Dann wird die Harzlösung auf 80 Grad C abgekühlt und innerhalb von etwa 30 Minuten mit 63 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin in 1379 Gew.-Teilen entionisiertem Wasser bis zu einem
30 Neutralisationsgrad von 85 % neutralisiert.

Anschließend wird das Lösemittelgemisch aus Ethoxyethylpropionat und n-Butanol durch azeotrope Destillation entfernt, bis höchstens 1 Gew.-% Lösemittel bezogen auf die Dispersion gaschromatographisch nachweisbar sind.

Nach Beendigung d r Destillation wird die Dispersion durch die Zugabe von entionisiertem Wasser auf folgende Endkennzahlen eingestellt:

- Säurezahl des Gesamtfestkörpers: 38,1 mg KOH/g,
5 Feststoffgehalt (1 Stunde, 130 Grad C): 38,5 %,
pH-Wert: 7,57.

- 10 **Beispiel 3: Herstellung der Dispersion eines Polyurethanharzes (A3) für die Komponente (III)**

3.1. Herstellung der Polyestervorstufe

- 15 In einem für die Polykondensationsreaktionen geeigneten 4l-Stahlreaktor werden 1088 g Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 120 g Phthalsäureanhydrid, 1268 g Isophthalsäure, 21 g 2-Butyl-2-ethylpropandiol, 489 g Neopentylglykol und 113 g Xylol als Schleppmittel eingewogen.
Anschließend wird aufgeheizt und das Kondensationswasser
20 kontinuierlich bis zu einer Säurezahl von < 3,5 mg KOH/g entfernt. Der Ansatz wird auf etwa 100°C abgekühlt und mit Ethoxyethylpropionat auf 79,7 % Festkörpergehalt eingestellt. Das resultierende Polyesterdiol weist eine Säurezahl
25 von 4,4 mg KOH/g auf. Die Viskosität einer 60 %igen Lösung des Polyesterdiols in Ethoxyethylpropionat beträgt bei 23 Grad C 3,6 dPa.s.

3.2. Herstellung der Polyurethandispersion

- 30 In einem für die Polyurethanharzsynthese geeigneten 4l-Stahlreaktor werden 749 g des Polyesterdiols gemäß Beispiel 3.1 , 6,6 g 2-Butyl-2-ethylpropandiol, 69 g Dimethylolpropionsäure und 318 g m-Tetramethylxylylendiisocyanat vorgelegt und bei 110 Grad C bis zu einem konstanten Diisocyanat-
35 gehalt umgesetzt. Dann werden 101 g Trimethylolpropan zuge-

setzt und bis zur Beendigung der Reaktion weiter erhitzt. Anschließend werden 31,5 g Ethoxyethylpropionat hinzugefügt. Nach weiteren 30 Minuten Rühren der Reaktionsmischung wird mit 36,7 g Dimethylethanolamin neutralisiert. Die Reaktions-
5 Mischung, die noch eine Temperatur von 90 bis 110 Grad C aufweist, wird danach in 1929,2 g entionisiertem Wasser, das eine Temperatur von 60 Grad C aufweist, dispergiert. Die resultierende Polyurethandispersion ist frei von Gel-
10 teilchen, weist einen Festkörpergehalt von 36,1 %, eine Säurezahl von 30,3 mg KOH/g sowie einen pH-Wert von 7,1 auf. Bei einer Temperatur von 40 Grad C ist die Polyurethandispersion länger als 4 Wochen lagerstabil.

15 **Beispiel 4: Herstellung der wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polyurethanacrylatharzses HP für die Komponente (III)**

20 **Beispiel 4.1: Herstellung der Polyestervorstufe für das hydrophobe Polyurethanharz HP'**

In einem für Polykondensationsreaktionen geeigneten Stahlreaktor werden werden 39,487 Teile Dimerfettsäure (Pripol ® 1013 der Firma Unichema), 21,739 Teile Hexandiol-1,6, 11,689
25 Teile Isophthalsäure und 1,035 Teile Xylol als Schleppmittel eingewogen.

Anschließend wird bis zu einer Temperatur von 220 Grad C aufgeheizt und das Kondensationswasser kontinuierlich unter Konstanthalten der Temperatur bei 220 Grad C bis zu einer
30 Säurezahl < 4 mg KOH/g entfernt.

Der Ansatz wird auf 80 Grad C abgekühlt und mit 23,272 Teilen Methylethylketon auf einen Festkörpergehalt von ca. 73% eingestellt. Das resultierende Polyesterdiol weist eine Säurezahl von ca. 2,5 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von ca.
35 71 mg KOH/g auf. Die Viskosität der 73%igen Lösung des

Polyesterdiols in Methylethylketon beträgt bei 23 Grad C ca. 2,0 dPas.

5 Beispiel 4.2: Herstellung des hydrophoben Polyurethanharzes HP'

In einem für die Polyurethanharzsynthese geeigneten Stahlreaktor werden 55,13 Teile des Polyesterdiol gemäß Beispiel
10 4.1, 4,24 Teile Neopentylglykol, 2,28 Teile Trimethylolpropan-Monoallylether, 26,91 Teile Tetramethylxylylendiisocyanat, 3,76 Teile Methylethylketon und 0,03 Teile Dibutylzinndilaurat vorgelegt.

Danach wird unter Rühren auf 80 Grad C aufgeheizt und die
15 Temperatur solange bei 80 Grad C gehalten bis der Isocyanatgehalt bei ca. 2,6 Gew.-% liegt.

Anschließend werden 7,65 Teile Trimethylolpropan zugefügt und die Temperatur weiter bei 80 Grad C gehalten bis der Isocyanatgehalt unter 0,1 Gew.-% liegt.

20 Die Viskosität der 82%igen Lösung des Polyurethanharzes PUR' in Methylethylketon beträgt zwischen 3,5 und 6,0 dPas (1:1 in N-Methylpyrrolidon).

25 Beispiel 4.3: Herstellung der wässrigen Dispersion des hydrophilierten Polyurethanacrylatharzes HP

I. Stufe:

Mittels eines Microfluidizers ® der Firma Microfluidics
30 Corp. (Newton, Massachusetts, U.S.A.) wird die Präemulsion PE bei einem Druck von 550 bar in 2 Durchläufen aus:

11,07 Teilen Polyurethanharz HP' gemäß Beispiel 4.2,

35 einem Gemisch aus:

5,40 Teilen Methylmethacrylat,

4,05 Teilen n-Butylacrylat und
2,70 Teilen n-Butylmethacrylat
als Komponente (aa1),

5 1,35 Teilen Hydroxyethylmethacrylat
als Komponente (aa2),

22,41 Teilen entionisiertem Wasser und

10 3,00 Teilen anionischem Emulgator Abex ® EP 110 der Firma
Rhône-Poulenc (Ammoniumsulfonat eines ca. 5-fach
ethoxylierten Nonylphenols)

hergestellt.

15

In einem für radikalische Polymerisationen geeigneten Stahl-
kessel mit 2 Monomerenzulaufen und 1 Initiatorzulauf werden
23,796 Teile entionisiertes Wasser vorgelegt und auf 82 Grad
C aufgeheizt.

20 Danach wird innerhalb von 1,5 Stunden die Präemulsion PE aus
einem der beiden Monomerenzulaufe und eine wäßrige Initia-
torlösung bestehend aus:

3,400 Teilen entionisiertem Wasser und

25 0,054 Teilen Ammoniumperoxidisulfat

aus dem Initiatorzulauf gleichzeitig und gleichmäßig zudo-
siert, wobei die Temperatur auf 82 Grad C gehalten wird.

30 **II.Stufe:**

Nach Abschluß der Zugabe der in der I.Stufe beschrieben
Präemulsion PE und der Initiatorlösung wird über den zweiten
Monomerzulauf eine Mischung aus:

35 einem Gemisch aus:

9,00 Teilen Methylmethacrylat,

6,75 Teilen n-Butylacrylat und
3,70 Teilen n-Butylmethacrylat
als Komponente (aa1),

5 2,25 Teilen Hydroxyethylmethacrylat
als Komponente (aa2),

0,79 Teilen Methacrylsäure
als Komponente (aa4) sowie

10

0,10 Teilen nichtionischer Emulgator Igepal ® CO 850 der
Firma Rhone-Poulenc (ca. 20-fach ethoxyliertes Nonyl-
phenol)

15 innerhalb von 2 Stunden zudosiert, wobei die Temperatur bei
82 Grad C gehalten wird.
Zur Nachreaktion wird das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden
bei 82 Grad C gehalten.

20 Die resultierende wäßrige Dispersion des hydrophilierten
Polyurethanacrylatharzes HP hat folgende Kenndaten:

	Festkörpergehalt:	45%
	Säurezahl:	15 - 17 mg KOH/g
25	pH-Wert:	2,5 - 3,0
	mittlere Teilchengröße:	ca. 200nm

30 **Beispiel 5: Herstellung der Komponente (I) des Beschich-
tungsmittels**

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch
Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute)
die Komponente (I) hergestellt:

35

- 15,0 Gew.-Teile organisches wasserverdünnbares Acrylatharz
(A1) gemäß Beispiel 1,
- 4,0 Gew.-Teile Butylglykolacetat,
- 5 3,2 Gew.-Teile Butylglykol,
- 1,0 Gew.-Teile Benetzungsmittel (Tensid S ®, Firma Bie-
sterfeld),
- 10 0,2 Gew.-Teile Verlaufsmittel auf Basis eines polyetherthermo-
difizierten Dimethylsiloxan-Copolymeri-
sats(Byk ® 331 der Firma Byk Gulden) und
- 15 0,6 Gew.-Teile Verlaufsmittel (Fluorad ® FC 430 der Firma
3M: 10%ig in Ethylethoxypropionat)

20 **Beispiel 6: Herstellung der Komponente (II) des Beschich-
tungsmittels**

- Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch
Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute)
die Komponente (II) hergestellt:
- 25 2,7 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiiso-
cyanat-Allophanat (Desmodur ® VPLS 2102 der
Firma Bayer AG),
- 30 10,2 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiiso-
cyanat-Trimerisat (Tolonate ® HDTLV der
Firma Rhone-Poulenc) und
- 1,5 Gew.-Teile Butylglykolacetat

35

Beispiel 7: Herstellung der Komponente (III) für das Beschichtungsmittel

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch
5 Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute)
die Komponente (III) hergestellt:

- | | | |
|----|-----------------|---|
| | 30,0 Gew.-Teile | entionisiertes Wasser, |
| 10 | 0,5 Gew.-Teile | Dimethylethanolamin, |
| | 2,0 Gew.-Teile | Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis
(Dapral ® T210 der Firma Akzo), |
| 15 | 9,0 Gew.-Teile | der wäßrigen Dispersion des hydrophilier-
ten Polyurethanacrylats HP gemäß Beispiel
4, wobei der pH-Wert der Dispersion mit
Dimethylethanolamin zuvor auf 7,0 einge-
stellt wird, und |
| 20 | 20,0 Gew.-Teile | Polyurethandispersion (A3) gemäß Beispiel
3. |

**25 Beispiel 8: Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks KL
aus den Komponenten (I), (II) und (III)**

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks KL erfolgt
durch Mischen der Komponenten (I), (II) und (III) mittels
30 eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute), indem die Kompo-
nente (II) in die Komponente (I) eingerührt wird und die
resultierende Mischung in die Komponente (III) eingerührt
wird.

35

Vergleichsbeispiel 9: Herstellung eines Klarlacks KL' aus Komponenten (I), (II) und (III) nach der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6

5

Beispiel 9.1: Herstellung der Komponente (I) des Beschichtungsmittels

10 Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (I) hergestellt:

15 15,0 Gew.-Teile organisches wasserverdünnbares Acrylatharz (A1) gemäß Beispiel 1,

4,0 Gew.-Teile Butylglykolacetat,

20 3,2 Gew.-Teile Butylglykol,

1,0 Gew.-Teile Benetzungsmittel (Tensid S ®, Firma Bie-sterfeld),

25 0,2 Gew.-Teile Verlaufsmittel auf Basis eines polyethermo-difizierten Dimethylsiloxan-Copolymeri-sats (Byk ® 331 der Firma Byk Gulden) und

0,6 Gew.-Teile Verlaufsmittel (Fluorad ® FC 430 der Firma 3M: 10%ig in Ethylethoxypropionat)

30

Beispiel 9.2: Herstellung der Komponente (II) des Be-schichtungsmittels

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (II) hergestellt:

- 5 3,0 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat-Allophanat (Desmodur ® VPLS 2102 der Firma Bayer AG),
- 10 11,0 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat-Trimerisat (Tolodate ® HDTLV der Firma Rhone-Poulenc) und
- 15 1,5 Gew.-Teile Butylglykolacetat

Beispiel 9.3: Herstellung der Komponente (III) für das Beschichtungsmittel

20 Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (III) hergestellt:

- 25 28,0 Gew.-Teile entionisiertes Wasser,
- 30 0,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin,
- 35 2,0 Gew.-Teile Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis (Dapral ® T210 der Firma Akzo),
- 40 10,0 Gew.-Teile der wäßrigen Dispersion des Polyacrylat-harzes (A1) gemäß Beispiel 2, und
- 45 20,0 Gew.-Teile Polyurethandispersion (A3) gemäß Beispiel 3.

Beispiel 9.4: Herstellung des Klarlacks KL' aus den Komponenten (I), (II) und (III) gemäß den Beispielen 9.1 bis 9.3

5 Die Herstellung des Klarlacks KL' erfolgt durch Mischen der Komponenten (I), (II) und (III) gemäß den Beispielen 9.1 bis 9.3 mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute), indem die Komponente (II) in die Komponente (I) eingerührt wird und die resultierende Mischung in die Komponente (III) 10 eingerührt wird.

Beispiel 10: Applikation der Klarlacke KL gemäß Beispiel 8 und KL' gemäß dem Vergleichsbeispiel 9 und 15 Prüfung der eingebrannten Lackfilme

Auf ein mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem handelsüblichen Füller beschichtetes phosphatiertes Stahlblech wird eine wasserverdünnbare, mit Aluminium- 20 plättchen pigmentierte Basisbeschichtungszusammensetzung gemäß EP-A-279 813 so appliziert, daß eine Trockenfilmschichtdicke von 12 bis 15 µm erhalten wird.

Die applizierte Basisbeschichtungszusammensetzung wird 10 Min. bei Raumtemperatur und 10 Minuten bei 60 Grad C ge- 25 trocknet.

Dann werden die Deckbeschichtungszusammensetzungen gemäß Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel 9 in 3 Spritzgängen mit 15 Minuten Zwischenablüßzeit auf die Basisschicht gespritzt. Schließlich wird 60 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet 30 und 30 Minuten bei 60 Grad C im Umluftofen eingebrannt. Die so erhaltenen mehrschichtigen Überzüge wurden mehreren Prüfungen unterzogen, deren Ergebnisse in Tabelle 1 dargestellt sind.

Tabelle 1: Eigenschaften der gemäß Beispiel 10 hergestellten Beschichtungen:

5 Beschichtung gemäß		Vergleichsbeispiel	
Beispiel		9	
8			
Klarlack KL		Klarlack KL'	
10	Schichtdicke	55	50
	(Mikrometer)		
15	Verlauf	sehr gut	sehr gut
	(visuell)		
20	Verhalten	geringes	geringes
	im Schwitz-	Anquellen	Anquellen
	wassertest		
	(visuell)		
	Trocknungs-	2	4
	verhalten ⁽¹⁾		
25			
30	⁽¹⁾ Beurteilung des Trocknungsverhaltens: 1 = sehr schnell 2 = schnell 3 = mittelschnell 4 = langsam 5 = sehr langsam		

Patentansprüche:

1. Aus mindestens drei Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel, enthaltend

5

1.) die Komponente (I), die als Bindemittel (A)

10

(A1) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltenden Acrylatcopolymerisat (A1) und/oder

15

(A2) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltenden Polyesterharz (A2) und/oder

20

(A3) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureaniongruppen überführbar sind, enthaltenden Polyurethanharz (A3) und/oder

25

(A4) gegebenenfalls mindestens ein weiteres Bindemittel

enthält,

30

2.) die Komponente (II) als Vernetzungsmittel (F) mindestens ein in einem oder mehreren organischen Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes Di- und/oder Polyisocyanat (F1) und/oder gegebenenfalls mindestens ein weiteres Vernetzungsmittel, bestehend aus mindestens einer Epoxidverbindung (F2) mit mindestens zwei

35

Epoxidgruppen pro Molekül und/oder gegebenenfalls
mindestens einem Aminoplastharz (F3), enthält und

5 3.) die Komponente (III) mindestens eine wäßrige Disper-
sion eines hydrophilierten Polymerharzes HP, sowie ge-
gebenenfalls die Komponenten (A1) und/oder (A2)
und/oder (A3) und/oder (A4) in wäßriger Dispersion ent-
hält,

10 dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion des
hydrophilierten Polymerharzes HP hergestellt wird, indem in
entionisiertem Wasser eine Präemulsion enthaltend Mikroteil-
chen, bestehend aus einem hydrophoben Polymerharz HP' und
den monomeren Bestandteilen

15

(aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit
(aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesent-
lichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester
oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

20 (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares,
ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine
Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen
carboxylgruppenfrei ist,

25 (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copoly-
merisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiede-
nes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethyle-
nisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus
solchen Monomeren, sowie

30 (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragen-
des, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares,
ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus
solchen Monomeren

35 durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydro-
phoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der
monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend die

polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE polymerisiert werden.

- 5 2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die in der Komponente (III)
anwesende wäßrige Dispersion des hydrophilierten Polymer-
harzes HP hergestellt wird durch ein mehrstufiges Verfah-
ren, wobei

10

I. in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthal-
tend Mikroteilchen, bestehend aus einem hydrophoben
Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

15

(aa1) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit
(aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesent-
lichen carboxylgruppenfreien
(Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus
solchen Monomeren,

20

(aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren,
ethylenisch ungesättigten Monomeren, das minde-
stens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und
im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie

25

(aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copo-
lymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschie-
denen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien,
ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem
Gemisch aus solchen Monomeren,

30

durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des
hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emul-
sion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und
darauf mit der Polymerisation der polymerisierbaren
Bestandteile der Präemulsion PE begonnen wird und an-
schließend

35

II. während und/oder nach Abschluß, jedoch nicht gleichzeitig mit Beginn, der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE ein Monomergemisch, enthaltend

- 5
10
15
20
25
30
- (aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
- (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
- (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie
- (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren
- im Zulauf zugegeben wird und anschließend polymerisiert wird.
3. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerisat HP' ein Polyadditionsharz und/oder ein Polykondensationsharz ist.

4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerisat
HP' polymerisierbare Doppelbindungen enthält, deren Zahl
vorzugsweise im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1 pro Pö-
lymermolekül beträgt.
5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerisat
HP' ein Polyurethanharz ist.
6. Beschichtungsmittel nach Anspruch 5
dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz HP' auf-
gebaut ist aus:
- (b1) einem gegebenenfalls polymerisierbare Doppelbindun-
gen aufweisenden Polyester- oder Polyetherpolyol mit
einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 400
bis 5000 Dalton oder einem Gemisch aus solchen Poly-
ether- und Polyesterpolyolen,
- (b2) einem Di- und/oder Polyisocyanat oder einem Gemisch
aus Di- und/oder Polyisocyanaten,
- (b3) gegebenenfalls einer Verbindung, die mindestens eine
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens
eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül
aufweist, oder einem Gemisch aus solchen Verbindun-
gen,
- (b4) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer po-
lymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine
gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält,
oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,

(b5) gegebenenfalls einer Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Polyoxyalkylengruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und

5

(b6) gegebenenfalls mindestens eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppe enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600 Dalton oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

10

7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b1) des Polyurethanharzes HP' aus bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf (b1), aus alpha,omega-Polymethacrylatdiolen besteht.

15

8. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerharz HP' weniger als 30 Gew.-% des hydrophilisierten Polymerharzes HP, bezogen auf das Polymerharz HP, ausmacht.

20

9. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die monomeren Bestandteile (aa1), (aa2), (aa3) und (aa4) in Mengen von:

25

30 bis 98 Gew.-% (aa1),
1 bis 30 Gew.-% (aa2),
0 bis 20 Gew.-% (aa3) und
1 bis 20 Gew.-% (aa4)

30

eingesetzt werden, wobei die Summe der Monomeren (aa1), (aa2), (aa3) und (aa4) 100 Gew.-% ausmacht.

35

10. Verwendung der Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 9 für die Lackierung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteile.

5

11. Verwendung der Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 9 für die Autoreparaturlackierung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/02024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁶ C08G18/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁶ C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 35348 A (BASF LACKE & FARBEN ;MAYER BERND (DE); NIENHAUS EGBERT (DE); MEISE) 28 December 1995 (28.12.95) see examples 1-4 ---	1-11
A	EP 0 089 497 A (BASF FARBEN & FASERN) 28 September 1983 (28.09.83) see claims 1, 3, 5 ---	1-11
A	WO 92 22612 A (DU PONT) 23 December 1992 (23.12.92) see example 1 ---	1-11
E	DE 195 42 626 A (BASF LACKE & FARBEN) 24 April 1997 (24.04.97) cited in the application see page 3, line 40 - page 4, line 36 -----	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 1997 (06.08.97)

Date of mailing of the international search report

28 August 1997 (28.08.97)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9535348 A	28-12-95	DE 4421823 A CA 2190286 A EP 0766717 A	04-01-96 28-12-95 09-04-97
EP 0089497 A	28-09-83	DE 3210051 A AU 558198 B AU 1170383 A BR 8301334 A CA 1224586 A JP 3045755 B JP 58168664 A US 4489135 A US 4558090 A	29-09-83 22-01-87 22-09-83 29-11-83 21-07-87 12-07-91 05-10-83 18-12-84 10-12-85
WO 9222612 A	23-12-92	CA 2109964 A US 5051464 A AU 652224 B DE 69115929 D DE 69115929 T EP 0588794 A JP 6508160 T	23-12-92 24-09-91 18-08-94 08-02-96 08-08-96 30-03-94 14-09-94
DE 19542626 A	24-04-97	WO 9714731 A	24-04-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 97/02024

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08G18/62		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations symbole) IPK 6 C08G C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 35348 A (BASF LACKE & FARBEN ;MAYER BERND (DE); NIENHAUS EGBERT (DE); MEISE) 28.Dezember 1995 siehe Beispiele 1-4 ---	1-11
A	EP 0 089 497 A (BASF FARBEN & FASERN) 28.September 1983 siehe Ansprüche 1,3,5 ---	1-11
A	WO 92 22612 A (DU PONT) 23.Dezember 1992 siehe Beispiel 1 ---	1-11
E	DE 195 42 626 A (BASF LACKE & FARBEN) 24.April 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 40 - Seite 4, Zeile 36 -----	1-11
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center; font-weight: bold;">6.August 1997</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">28.08.97</div>
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Heidenhain, R</div>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9535348 A	28-12-95	DE 4421823 A	04-01-96
		CA 2190286 A	28-12-95
		EP 0766717 A	09-04-97

EP 0089497 A	28-09-83	DE 3210051 A	29-09-83
		AU 558198 B	22-01-87
		AU 1170383 A	22-09-83
		BR 8301334 A	29-11-83
		CA 1224586 A	21-07-87
		JP 3045755 B	12-07-91
		JP 58168664 A	05-10-83
		US 4489135 A	18-12-84
		US 4558090 A	10-12-85

WO 9222612 A	23-12-92	CA 2109964 A	23-12-92
		US 5051464 A	24-09-91
		AU 652224 B	18-08-94
		DE 69115929 D	08-02-96
		DE 69115929 T	08-08-96
		EP 0588794 A	30-03-94
		JP 6508160 T	14-09-94

DE 19542626 A	24-04-97	WO 9714731 A	24-04-97
